

107030033 PCT/EP00/06952  
**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

20 Juli 2000

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 21 AUG 2000  
WIPO PCT

#7

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

EP 00/06952

**Aktenzeichen:** 199 34 517.1

**Anmeldetag:** 22. Juli 1999 EJU

**Anmelder/Inhaber:** Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V., München/DE

**Bezeichnung:** Polyreaktionen in nichtwässrigen Miniemulsionen

**IPC:** C 08 F, C 08 G

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 21. Juni 2000  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Hug".

Brand

# PATENTANWÄLTE

European Patent Attorneys  
European Trade Mark Attorneys

DIPL.-ING. H. WEICKMANN  
DIPL.-ING. F. A. WEICKMANN  
DIPL.-CHEM. B. HUBER  
DR.-ING. H. LISKA  
DIPL.-PHYS. DR. J. PRECHTEL  
DIPL.-CHEM. DR. B. BÖHM  
DIPL.-CHEM. DR. W. WEISS  
DIPL.-PHYS. DR. J. TIESMEYER  
DIPL.-PHYS. DR. M. HERZOG  
DIPL.-PHYS. B. RUTTENSPERGER

POSTFACH 860 820  
81635 MÜNCHEN  
KOPERNIKUSSTRASSE 9  
81679 MÜNCHEN  
TELEFON (089) 45563 0  
TELEX 522 621  
TELEFAX (089) 45563 999  
E-MAIL email@weickmann.de

Unser Zeichen:  
20290P DE/WWvo

Anmelder:  
Max-Planck-Gesellschaft zur  
Förderung der Wissenschaften e.V.  
Hofgartenstraße 8

80539 München  
DE

---

Polyreaktionen in nichtwässrigen Miniemulsionen

---

## Polyreaktionen in nichtwässrigen Miniemulsionen

### Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Durchführung von Polyreaktionen in nichtwässrigen Miniemulsionen.

- 10 Die Miniemulsionspolymerisation ist ein neuartiges Verfahren der Heterophasenpolymerisation, welches den Einsatz der klassischen Emulsionspolymerisation erweitert. Miniemulsionen sind Dispersionen aus zwei miteinander im wesentlichen nicht mischbaren Phasen und gegebenenfalls einem oder mehreren oberflächenaktiven Tensiden, bei denen ungewöhnlich kleine Tröpfchengrößen realisiert werden. Bei
- 15 Polymerisationsreaktionen in Miniemulsionen wird üblicherweise ein unpolares Monomer oder ein Gemisch von Monomeren und gegebenenfalls einem Cosurfactant in Wasser mit Hilfe eines Tensids unter Einsatz hoher Scherfelder zu Tröpfchen in der gewünschten Größenordnung dispergiert, die durch das zugesetzte Tensid kolloidal stabilisiert werden (Sudol und El-
- 20 Aasser, in : Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers; Lovell, P.A; El-Aasser, M.S., Hrsg., Chichester (1997), 699). Bei derartigen Miniemulsionen kann die Tröpfchengröße aufgrund von Kollisionen und Fusionen noch anwachsen.
- 25 Die deutsche Patentanmeldung 198 52 784.5-43 beschreibt die osmotische Stabilisierung von wässrigen Mini- und Mikroemulsionen durch Verwendung von wasserunlöslichen Verbindungen als emulsionsstabilisierender Komponente. Durch Zusatz der wasserunlöslichen Substanz zur Ölphase, die üblicherweise die disperse Phase der Emulsion ist, wird ein osmotischer
- 30 Druck aufgebaut, der dem durch die Oberflächenspannung der Emulsionströpfchen aufgebauten Kapillar- oder Kelvin-Druck entgegenwirkt.

Dies hat zur Folge, daß eine Ostwald-Reifung der Emulsionströpfchen verzögert oder vermieden wird.

Nichtwässrige Dispersionen werden derzeit vornehmlich mit der inversen

5 Fällungspolymerisation (Fengler und Reichert, Angew. Makromol. Chem.

225 (1995), 139), der inversen Suspensionspolymerisation (Lee und Hsu,

J. Appl. Polym. Sci. 69 (1998), 229; Omidian et al., Polymer 40 (1999),

1753) bzw. der inversen Mikroemulsionspolymerisation (Bicak und

Sherrington, Reactive Funct. Polym. 27 (1995), 155; Cändau et al. J.

Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 23 (1985), 193; Graillat et al., J. Polym.

Sci., Polym. Chem. 24 (1986), 427; Barton et al., Angew. Makromol.

Chem. 237 (1996) 99, Barton und Stillhammerova, Angew. Makromol.

Chem. 237 (1996), 113) hergestellt. Dabei kommt es jedoch zu einer

Änderung von Partikelgröße und Partikelzahl während der Polymerisation,

15 d.h. der Stofftransport über die Wasserphase bestimmt die Kinetik und die

Zusammensetzung der hergestellten Polymere und Polymerlatices.

Anorganische Nanopartikel werden ebenfalls mittels Reaktion in inversen

Mikroemulsionen hergestellt (Pileni, Langmuir 13 (1997), 2366; Pileni,

20 Supramol. Sci. 5 (1998), 321, Pileni; Cryst. Res. Techn. 33 (1998), 1155;

Adair et al., Materials Sci. Eng. R 23 (1998), 139; Delfort et al., J. Colloid

Interf. Sci. 189 (1997), 151), wobei jedoch die Formulierbarkeit einer

inversen Mikroemulsion erhebliche Restriktionen hinsichtlich

Synthesekonzentration sowie Menge und Art des Tensids auferlegt. Generell

25 ist die Massenstromdichte solcher anorganischer Teilchensynthesen sehr

gering und an der Grenze des technisch Sinnvollen.

Imhof und Pine (J. Colloid Interf. Sci. 192 (1997), 368) beschreiben die

Erhöhung der Stabilität von nichtwässrigen Emulsionen durch Zugabe

30 geringer Mengen eines wasserunlöslichen Öls. Die dort beschriebenen

Emulsionen haben jedoch eine mittlere Teilchengröße von mehr als 1 µm,

so daß es sich nicht um Mikro- oder Miniemulsionen handelt.

- Üerraschenderweise wurde gefunden, daß sich Miniemulsionen auch in nichtwässrigen Dispersionsmedien gut formulieren lassen und dort zu wohl definierten und stabilen Polymerprodukten in Form von Latizes führen. Dabei wird z.B. ein polares Monomer wie Acrylsäure oder Hydroxyethylmetacrylat in ein unpolares Lösungsmittel, z.B. einen Kohlenwasserstoff wie Hexadecan oder Cyclohexan eingebracht und mit einem typischen oberflächenaktiven Tensid, das für inverse Systeme einen HLB-Wert von vorzugsweise kleiner als 7 hat, wie etwa Aerosol OT (Sulfobernsteinsäure-bis-2-ethylhexylester-Natriumsalz), Span®80 (Sorbitanmonooleat, Fa. Fluka) oder KLE3729 (Fa. Goldschmidt) stabilisiert. Darüber hinaus wird als osmotisch aktives Reagenz ein starkes Hydrophil eingesetzt wie etwa Wasser oder/und ein Salz, z.B. Salze der Monomere wie Natriumacrylat. Auf diese Weise werden osmotisch stabilierte Mikroemulsionen erhalten, aus denen durch Polymerisation inverse Dispersionen polarer Polymere entstehen, die direkt weiterverwendet werden können, aus denen das Polymer aber auch in einer im wesentlichen wasserfreien Form isoliert werden kann. Im Vergleich zur bekannten inversen Fällungspolymerisation hat das erfindungsgemäße Verfahren den Vorteil, daß die Partikelgröße der Dispersion einfacher eingestellt werden kann und daß bei einer Copolymerisation ein homogenerer Polymeraufbau bzw. eine einfach und homogen einstellbare Vernetzungsdichte erreicht werden können. Im Vergleich zur inversen Suspensionspolymerisation können deutlich kleinere Partikel hergestellt werden.
- Auch polare organische Lösungsmittel wie Formamid, Dimethylacetamid oder Glykole können als Dispersionsmedien zur Herstellung von Miniemulsionen verwendet, in denen hydrophobe Substanzen, z.B. polymerisierbare Monomere, dispergiert werden können. Auch hier werden oberflächenaktive Tenside mit einem für O/W-Systeme bevorzugten HLB-Wert von größer als 7 wie etwa Natriumdodecylsulfat, und ein osmotisches Kontrollreagenz, in diesem Fall eine hydrophobe Substanz, verwendet. Auf diese Weise können auch wasserempfindliche Monomere in Dispersion

polymerisiert werden, z.B. Methacrylsäurechlorid, Ketimine, bzw. Isocyanat- und Epoxid-haltige Monomere. Die resultierenden funktionalen Polymerprodukte stellen wichtige Intermediate für die Synthese weiterer Polymerprodukte dar.

5

Auch anorganische Polyreaktionen können sehr vorteilhaft in Miniemulsionen in organischen nichtwässrigen Medien geführt werden. Als Produkte werden anorganische Polymere, glasartige Nanopartikel oder Nanokristalle erhalten. Dabei kann eine inverse oder reverse Route gewählt werden. Bei der inversen Syntheseroute werden wässrige Lösungen von anorganischen, z.B. metallischen Precursoren in hydrophoben organischen Lösemitteln miniemulgiert, wobei der Reaktionspartner anschließend über die kontinuierliche Phase zugegeben wird oder in Form einer zweiten Miniemulsion beigemischt wird. Bei der reversen Syntheseroute wird ein hydrophober anorganischer Precursor, z.B. eine metallorganische Verbindung, wie Titanetraisobutoxid in einem stark polaren organischen Lösungsmittel mit Hilfe eines Tensids und einer osmotischen Kontrollsubstanz, z.B. einer ultrahydrophoben Verbindung miniemulgiert, wobei eine evtl. Restlöslichkeit des Precursors in der kontinuierlichen Phase von untergeordneter Bedeutung ist. Durch Zugabe eines weiteren Reaktionspartners z.B. Wasser über die kontinuierliche Phase bzw. in Form einer zweiten Miniemulsion wird dann die Polyreaktion ausgelöst, die zu dispergierten Nanopartikeln kontrollierter Größe und Morphologie führt.

15

Als Endprodukte werden anorganische Nanopartikel mit einer erheblich höheren Raum/Zeit-Ausbeute als im Stand der Technik erhalten. Darüber hinaus sind auch Partikel zugänglich, die aufgrund des Fehlens entsprechender stabiler Emulsionssysteme des Standes der Technik bisher nicht hergestellt werden konnten.

20

Ein erster Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Durchführung von Polyreaktionen in nichtwässrigen Miniemulsionen,

- welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man eine Emulsion von Edukten einer Polyreaktion in einem nichtwässrigen fluiden Dispergiermedium unter Verwendung eines Tensids und einer osmotisch stabilisierenden Komponente erzeugt und zur Reaktion bringt, wobei eine Dispersion von Partikeln des Produkts der Polyreaktion im Medium erhalten wird.

Polyreaktionen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Reaktionen, bei denen Monomere oder Gemische von Monomeren zu Polymeren umgesetzt werden. Ein Beispiel für Polyreaktionen sind Polymerisationen, d.h. ohne Abspaltung von Nebenprodukten stufenlos verlaufende Polyreaktionen z.B. die Herstellung von Acryl- oder/und Styrolpolymeren oder Copolymeren aus entsprechenden Monomeren oder Monomergemischen.

- Ein weiteres Beispiel für Polyreaktionen sind Polyadditionsreaktionen, die ohne Abspaltung von Nebenprodukten in Stufen verlaufen, z.B. die Herstellung von Polyurethanen aus multifunktionellen Hydroxyverbindungen und multifunktionellen Isocyanaten, die Herstellung von Polyharnstoffen aus multifunktionellen Aminen und multifunktionellen Isocyanaten und die Herstellung von Polyepoxiden aus multifunktionellen Epoxiden und multifunktionellen Aminen, Thiolen oder/und Hydroxyverbindungen.

- Zu den Polyreaktionen zählen auch Polykondensationsreaktionen, die in Stufen unter Abspaltung von Nebenprodukten ablaufen, beispielsweise Unipolykondensationen, die unter Beteiligung eines einzigen Monomeren ablaufen, z.B. einer Hydroxycarbonsäure oder einer Aminosäure oder bei denen zwei verschiedene Monomere beteiligt sind, z.B. die Herstellung von Polyamiden aus multifunktionellen Carbonsäuren und multifunktionellen Aminen oder die Herstellung von Polyestern aus multifunktionellen Carbonsäuren und multifunktionellen Hydroxyverbindungen. Ein weiteres Beispiel für Polykondensationsreaktionen sind Copolykondensationen, bei denen mehr als zwei verschiedene Monomere beteiligt sind. Auch andere Polymere können durch Polykondensation aus den entsprechenden

Monomeren hergestellt werden, z.B. Polyimide, Polycarbonate, Aminoplaste, Phenoplaste, Polysulfide oder Harnstoffharze.

Die Miniemulsion, in der die Polyreaktion durchgeführt wird, kann durch Anwendung hoher Scherfelder, z.B. durch einen Ultraschallstab, einen Strahldispersator oder einen Mikrofluidizer hergestellt werden. Die Emulsionströpfchen liegen vorzugsweise in der Größenordnung von 20 bis 1000 nm, insbesondere von 30 bis 600 nm mittlerer Teilchendurchmesser. In einer Ausführungsform der Erfindung wird eine Miniemulsion einer dispersen Phase von polaren organischen Monomeren in einer kontinuierlichen unpolaren organischen Phase, die mit der polaren Phase im wesentlichen mischbar ist, gebildet. Bei dieser Ausführungsform verwendet man als osmotisch stabilisierende Komponenten hydrophile Substanzen, insbesondere Wasser oder/und Salze, auch Salze der polaren Monomere, z.B. Salze der Acrylsäure oder Methacrylsäure.

In einer weiteren Ausführungsform bildet man eine O/W-Miniemulsion einer dispersen Phase von unpolaren organischen Monomeren in einer kontinuierlichen polaren organischen Phase, wobei beide Phasen im wesentlichen nicht miteinander mischbar sind. In diesem Fall verwendet man als osmotisch stabilisierende Komponenten hydrophobe Substanzen, die sich mit der unpolaren Phase vermischen und eine Löslichkeit in der polaren Phase vorzugsweise von weniger als  $5 \times 10^{-5}$  g/l, besonders bevorzugt weniger als  $5 \times 10^{-6}$  g/l und am meisten bevorzugt weniger als  $5 \times 10^{-7}$  g/l bei Raumtemperatur aufweisen. Beispiele hierfür sind Kohlenwasserstoffe, insbesondere volatile, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, Silane, Organosilane, Siloxane, langkettige Ester, Öle wie Pflanzenöle, z.B. Olivenöl, hydrophobe Farbstoffmoleküle, verkappte Isocyanate sowie oligomere Polymerisations-, Polykondensations- und Polyadditionsprodukte.

Die osmotisch stabilisierenden Komponenten werden im allgemeinen in einer Menge von 0,1 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 10 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Emulsion zugesetzt.

5

Darüber hinaus werden zur Stabilisierung der O/W-Emulsion oberflächenaktive Tenside wie etwa Natriumdodecylsulfat, Cetyltrimethylammoniumchlorid oder auch polymere Tenside, wie z.B. Blockcopolymere von Styrol und Ethylenoxid zugesetzt. Die Tensidmenge liegt vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Emulsion.

10

15

20

25

30

Die Tenside und osmotisch stabilisierenden Komponenten werden vorzugsweise so ausgewählt, daß sie mit dem resultierenden Produkt der Polyreaktion kompatibel sind. So können Substanzen verwendet werden, die eine hohe Volatilität besitzen oder/und nützlicherweise bei einer evtl. Weiterverwendung der polymeren Dispersion zum Einsatz kommen, z.B. als Weichmacher, Farbstoff etc., so daß sie positiv zur Zielanwendung beitragen können. Durch Variation der Tenside oder/und der osmotisch stabilisierenden Komponenten bzw. deren Mengen im Reaktionsansatz kann die Teilchengröße der Emulsion sowie der resultierenden Polymerdispersion wunschgemäß eingestellt werden.

Die Polyreaktion der Miniemulsion kann auch auf bekannte Weise ausgelöst werden, z.B. durch Zugabe eines Katalysators beispielsweise eines Radikalstarters und durch Temperaturerhöhung. Vorzugsweise geht man dabei von einer kritisch stabilisierten und besonders bevorzugt von einer thermodynamisch stabilien Emulsion aus. Bei derart osmotisch stabilisierten Emulsionen können Dispersionen des Polyreaktionsprodukts erhalten werden, deren Teilchengrößen sich gegenüber der Eduktemulsion nicht auf unerwünschte Weise geändert hat. Die Teilchen des Polyreaktionsprodukts

haben eine mittlere Größe von vorzugsweise 10 bis 1000 nm und besonders bevorzugt von 30 bis 600 nm.

Darüber hinaus eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren auch zur Herstellung von mehrphasigen Nanohybridpartikeln, z.B. Partikeln, die Polyreaktionsprodukte und darin verkapselte inerte Feststoffpartikel, z.B. anorganische Materialien wie Metallkolloide, oxidische Partikel wie SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, CaSO<sub>4</sub>, CaCO<sub>3</sub>, BaSO<sub>4</sub>, Zeolithe, Eisenoxide, ZnO, CoO, CrO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Fluor- und Hydroxyapatite und Feinruß, oder organische Materialien, wie kolloidale Farbstoffaggregate enthalten. Die Größe der Feststoffpartikel liegt im allgemeinen im Bereich von 0,5 bis 400 nm, vorzugsweise im Bereich von 1 bis 250 nm und besonders bevorzugt im Bereich von 10 nm bis 200 nm. Die Größe der Emulsionströpfchen wird der Größe der zu verkapselnden Feststoffpartikel angepaßt.

15

Bei Polyreaktionen in osmotisch stabilisierten nichtwässrigen Miniemulsionen kann eine effiziente Einbettung von Feststoffpartikeln in die Hülle von Polyreaktionsprodukten erreicht werden. Vorzugsweise werden mindestens 60%, besonders bevorzugt mindestens 80%, noch stärker bevorzugt mindestens 90% und am meisten bevorzugt mindestens 95% der Feststoffpartikel eingebettet. Die durch Polyreaktion erhaltenen Dispersionen können homogen verfilmt werden, wobei die resultierenden Filme eine hohe mechanische Stabilität und Säureresistenz aufweisen. Aufgrund der homogenen Verkapselung können die resultierenden Nanohybridpartikel beispielsweise für Farben oder Beschichtungen mit einer hohen coloristischen Effizienz eingesetzt werden.

Ein weiterer Aspekt der Erfindung ist ein Verfahren zur Durchführung von anorganischen Polyreaktionen in nichtwässrigen Miniemulsionen, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man eine Miniemulsion von mindestens einem der Edukte einer anorganischen Polyreaktion erzeugt und zur Reaktion bringt.

Eine anorganische Polyreaktion im Sinne der vorliegenden Erfindung ist eine Polyreaktion, bei der mindestens ein anorganisches Edukt verwendet wird oder/und ein anorganisches Reaktionsprodukt erhalten wird. Beispiele für solche anorganischen Polyreaktionen sind die Herstellung von Metallsalz-,  
5 Metallocid- oder Metallsulfidpartikeln.

In einer Ausführungsform des Verfahrens wird eine Miniemulsion einer dispersen Phase eines unpolaren Edukts in einer kontinuierlichen polaren organischen Phase, z.B. Formamid, Dimethylformamid, Dimethyl-acetamid oder/und Dimethylsulfoxid gebildet. Die Polyreaktion wird anschließend durch Zugabe eines oder mehrerer weiterer Edukte über die kontinuierliche Phase oder/und in Form einer zweiten Miniemulsion gestartet. Ein Beispiel für diese Ausführungsform ist die Herstellung von Metallocidpartikeln aus metallorganischen Precursorverbindungen und Wasser, wobei Wasser über  
10 die kontinuierliche Phase zugegeben werden kann.  
15

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung bildet man eine wässrige oder nichtwässrige Miniemulsion einer dispersen Phase eines polaren Edukts in einer kontinuierlichen unpolaren organischen Phase, die mit der dispersen Phase im wesentlichen nicht mischbar ist. Die Polyreaktion kann auch hier durch Zugabe eines oder mehrerer weiterer Edukte über die kontinuierliche Phase oder/und in Form einer zweiten Miniemulsion gestartet werden. Ein Beispiel für diese Ausführungsform ist die Herstellung von Metallsulfid-partikeln, wobei man eine Miniemulsion einer wässrigen Lösung von polaren  
20 Precursoren, z.B. Metallsalzen, in einer unpolaren organischen Phase erzeugt, anschließend eine zweite Miniemulsion mit Sulfidionen zugibt, diese Miniemulsionen durch das Anlegen entsprechender Scherfelder mischt und  
25 zum Tröpfchenaustausch stimuliert.

Bei der Durchführung anorganischer Polyreaktionen werden vorzugsweise Tenside oder/und osmotisch stabilisierende Komponenten (in den zuvor  
30 angegebenen Mengen) zur Stabilisierung der Miniemulsionen zugesetzt.

Auch die weiteren bevorzugten Merkmale bei den zuvor beschriebenen organischen Polyreaktionen sind auf die Durchführung anorganischer Polyreaktionen übertragbar.

- 5 Weiterhin soll die Erfindung durch die nachfolgenden Abbildungen und Beispiele erläutert werden. Es zeigen:

Abbildung 1: eine elektronenmikroskopische Aufnahme von durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellten PbS-Teilchen,

10 Abbildungen 2

und 3: elektronenmikroskopische Aufnahmen von durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellten BaSO<sub>4</sub>-Teilchen unmittelbar nach ihrer Bildung (Abb. 2) bzw. nach 6-tägiger Reifung (Abb. 3).

15

### Beispiel

#### Beispiel 1

20

1 g Acrylsäure wurde mit 60 mg Wasser versetzt und zu einer Lösung aus 9 g Cyclohexan und 250 mg des Tensids KLE3729 (Goldschmidt AG) zugegeben. Nach Rühren der Mischung für 1 h bei höchster Magnetrührerstufe wurde sie mit Hilfe eines Ultraschallstabes (Branson 25 Sonifier, W400 Digital, Amplitude von 70%) für 60 s miniemulgiert. Die Miniemulsion wurde auf 65 °C aufgeheizt und die Polymerisation mit 50 mg Azobisisobutyronitril (AIBN) gestartet. Nach 12 h war ein vollständiger Umsatz erreicht.

30

Die Messung der Partikelgröße erfolgte unter Verwendung eines Nicomp-Particle Sizer (Modell 370, PSS, Santa Barbara, USA) bei einem festgelegten Streuwinkel von 90°. Die Molekulargewichte der Polymere

wurden durch GPC-Analyse bestimmt, die mit einer P1000-Pumpe und  
einem UV1000 Detektor (Thermo Separation Products) bei einer  
Wellenlänge von 260 nm mit 5 µm 8x300 mm SDV Säulen mit  $10^6$ ,  $10^5$ ,  
bzw.  $10^3$  Angström (Polymer Standard Service) in THF mit einer Fließrate  
5 von 1 ml/min bei 30°C durchgeführt wurde. Die Berechnung der  
Molekulargewichte erfolgte anhand einer Kalibrierung relativ zu den  
Standards.

10 Elektronenmikroskopische Aufnahmen wurden mit einem Zeiss 912 Omega  
Elektronenmikroskop bei 100 kV durchgeführt. Die verdünnten  
Partikeldispersionen wurden auf ein 400-Mesh-Kohlenstoff beschichtetes  
Kupfergrid aufgebracht und trocknen gelassen.

15 Die mittlere Teilchengröße der resultierenden Dispersion betrug ca. 50 nm.

### Beispiel 2

Gemäß der Vorschrift von Beispiel 1 wurde mit Diethylenglycoldiacrylat  
(DEGDA) versetzte Acrylsäure (Vernetzungsgrad 1:40) polymerisiert. Auch  
hier wurden stabile Partikel in Form von Hydrogelen erhalten.  
20

Das Ergebnis dieses Versuchs ist in Tabelle 1 gezeigt.

### Beispiel 3

25 Statt Cyclohexan wurde Hexadecan als Dispersionmedium verwendet.  
Gemäß der in Beispiel 1 beschriebenen Vorschrift wurden Dispersionen  
hergestellt.

30 Das Ergebnis dieses Versuches ist in Tabelle 1 gezeigt.

#### Beispiel 4

Die Tensidmenge in Beispiel 3 wurde variiert. Dabei konnten im Bereich von 2 bis 100 w% Tensid, bevorzugt 10 bis 50 w% Tensid stabile inverse  
5 Miniemulsionen formuliert werden. Die Angabe der Tensidmenge in "w%" bezieht sich dabei auf das Gewicht des Monomers bzw. des resultierenden Polymers.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

#### Beispiel 5

Anstelle von KLE3927 wurden die Tenside Span 80, C<sub>18</sub>E<sub>10</sub> und AOT verwendet. Auch hier konnten Polymerdispersionen erhalten werden.

#### Beispiel 6

Statt Acrylsäure wurden andere hydrophile Monomere wie etwa Hydroxymethylmethacrylat (HEMA), Acrylamid und Isopropylacrylamid polymerisiert.

a) 3 g Hydroxymethylmethacrylat wurden mit 125 mg Wasser versetzt, zu einer Lösung aus 25 g Cyclohexan und 300 mg des Tensids KLE3729 gegeben und für 1 h bei höchster Magnetrührerstufe gerührt. Entsprechend der in Beispiel 1 beschriebenen Vorschrift wurde eine Miniemulsion hergestellt und reagieren gelassen. Die Teilchengröße der resultierenden Polymerdispersion betrug ca. 130 nm (siehe Tabelle 2).

b) 3 g Acrylamid oder Isopropylacrylamid wurden mit 4 g Wasser versetzt, zu einer Lösung aus 32 g Cyclohexan bzw. Hexan und 500 mg des Tensids KLE3729 gegeben und für 1 h bei höchster

Magnetrührerstufe gerührt. Entsprechend der in Beispiel 1 beschriebenen Vorschrift wurde eine Miniemulsion hergestellt und reagieren gelassen. Die Teilchengröße der resultierenden Dispersion betrug ca. 90 nm (siehe Tabelle 2).

5

Auch nach Variation der Dispergiermedien, Tenside, Tensidmengen und des Initiators konnten Dispersionen erzeugt werden (siehe Tabelle 2).

#### **Beispiel 7**

10

6 g Styrol und 250 mg Hexadecan (HD) wurden zu einer Lösung aus 24 ml Formamid und 72 mg Natriumdodecylsulfat gegeben und bei voller Magnetrührerstufe 1 h vermischt. Mit Hilfe eines Ultraschallstabes (1 min, Amplitude von 90%) wurde eine Miniemulsion hergestellt. Die 15 Polymerisation wurde bei 72°C unter Verwendung von 120 mg K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (KPS) als Initiator durchgeführt. Nach 6 h war die Reaktion beendet. Es wurden hochstabile Polymerdispersionen im organischen Medium Formamid erhalten.

20

Bei Erhöhung der Tensidmenge auf bis zu 500 mg wurde gefunden, daß die Partikelgröße durch die Tensidmenge eingestellt werden kann.

25

Auch bei Verwendung des nichtionischen Tensids Lutensol AT50 (Mengen 125-1000 mg) konnten stabile Polymerdispersionen mit Teilchengrößen zwischen 70 und 250 nm erzeugt werden.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 gezeigt.

#### **Beispiel 8**

30

Anstelle von Formamid wurde Glycol als Dispersionsmedium verwendet. Ansonsten wurde die in Beispiel 7 beschriebene Prozedur befolgt. Es

wurden stabile Dispersionen erhalten, die eine deutliche größere Partikelgröße als die entsprechenden Formamid-Dispersionen aufweisen.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 gezeigt.

5

### **Beispiel 9**

Als Monomere wurden hydrolyseempfindliche Substanzen wie z.B. Methacrylsäureglycylester gemäß der in Beispiel 7 beschriebenen Vorschrift polymerisiert.

10

### **Beispiel 10**

15

Gemäß der in Beispiel 7 beschriebenen Vorschrift wurde eine Polymerdispersion in Dimethylacetamid (DMA) hergestellt.

### **Beispiel 11**

20

1 g Titan-(IV)-isopropoxid wurde zu einer Lösung aus 10 ml Formamid und 130 mg Lutensol AT50 gegeben und bei voller Magnetrührerstufe 1 h vermischt. Mit Hilfe eines Ultraschallstabs (1 min, Amplitude von 90%) wurde eine Miniemulsion hergestellt. Durch vorsichtige Zugabe einer 10%igen wässrigen Formamidlösung wurden stabile  $TiO_2$ -Dispersionen hergestellt.

25

### **Beispiel 12**

30

Es wurde eine Formulierung zweier Miniemulsionen durchgeführt, wobei eine Miniemulsion Tröpfchen mit Schwermetallsalzen z.B. Pb-, Zn- oder Cd-Salzen, z.B. in Form von Acetaten und die andere Miniemulsion Tröpfchen mit  $Na_2S$  enthielt. Nach Vermischen wurden die Systeme einer Scherung unterworfen und dabei stabile Metallsulfid-Dispersionen erhalten.

## 1. Herstellung einer PbS-Dispersion

1. *Miniemulsion:* 270 mg  $\text{PbNO}_3$  wurden in 1 ml Wasser (Endkonzentration 1 M) gelöst. Die Salzlösung wurde zu einer Mischung aus 125 mg Tensid (KLE3729 oder Span<sup>®</sup>80) und 10 g Cyclohexan gegeben und für eine Stunde bei höchster Magnetrührerstufe gerührt. Mit Hilfe eines Ultraschallstabes (Branson, Sonifier, W400 Digital, Amplitude von 70%) wurde für 60 s miniemulgiert.
- 10 2. *Miniemulsion:* 238 mg  $\text{Na}_2\text{S}$  wurden in 1 ml Wasser (Endkonzentration 2 M) gelöst. Die Salzlösung wurde zu einer Mischung aus 125 mg Tensid (KLE3729 oder Span<sup>®</sup>80) und 10 g Cyclohexan gegeben und für eine Stunde bei höchster Magnetrührerstufe gerührt. Mit Hilfe eines Ultraschallstabes (Branson Sonifer, W400 Digital, Amplitude von 70%) wurde für 60 s miniemulgiert.

20 Beide Miniemulsionen wurden zusammengegeben und 60 s mit Ultraschall behandelt. Die Partikelgröße betrug bei der Verwendung von KLE3729 ca. 130 nm, bei der Verwendung von Span80 ca. 50 nm. Abb. 1 zeigt die PbS-Teilchen bei der Verwendung von KLE3729.

## 2. Herstellung einer $\text{BaSO}_4$ -Dispersion

- 25 1. *Miniemulsion:* 37,5 mg  $\text{BaCl}_2$  wurden in 1,5 ml Wasser (Endkonzentration 0,1 M) gelöst. Die Salzlösung wurde zu einer Mischung aus 250 mg Tensid (Aerosol OT oder Span<sup>®</sup>80) und 6 g Cyclohexan gegeben und für eine Stunde bei höchster Magnetrührerstufe gerührt. Mit Hilfe eines Ultraschallstabes (Branson Sonifier, W400 Digital, Amplitude von 70%) wurde 60 s miniemulgiert.
- 30 2. *Miniemulsion:* 21 mg  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  wurden in 1,5 ml Wasser (Endkonzentration 0,1 M) gelöst. Die Salzlösung wurde zu einer Mischung aus 250 mg

Tensid (Aerosol OT oder Span®80) und 6 g Cyclohexan gegeben und für eine Stunde bei höchster Magentrührerstufe gerührt. Mit Hilfe eines Ultraschallstabes (Branson Sonifer, W400 Digital, Amplitude von 70%) wurde für 60 s miniemulgiert.

5

Beide Miniemulsionen wurden zusammengegeben und 60 s mit Ultraschall behandelt. Die Partikelgröße direkt im Anschluß an die Ultraschallbehandlung betrug ca. 15 nm, nach 6tägiger Reifung ca. 30 nm. Abb. 2 zeigt Teilchen direkt nach der Ultraschallbehandlung. Abb. 3 nach 6-tägiger Reifung.

10

Tabelle 1:

	<b>Monomer</b>	<b>Kontinuierl. Phase</b>	<b>Emulgator</b>	<b>Hydrophob/ Hydrophil</b>	<b>Initiator</b>	<b>Teilchengröße [nm]</b>
5	Acrylsäure	1 g	HD*	9 g	KLE3729	500 mg
	Acrylsäure + DEGDA*	1 g	HD	9 g	KLE3729	500 mg
	Acrylsäure + DEGDA	1 g	HD	9 g	KLE3729	254 mg
10	Acrylsäure	1 g	HD	10 g	KLE3729	127 mg
	Acrylsäure + DEGDA	1 g	HD	10 g	KLE3729	126 mg
	Acrylsäure + DEGDA	1 g	CH*	11 g	KLE3729	253 mg
15	Acrylsäure + DEGDA	1 g	CH	9 g	KLE3729	76 mg
	Acrylsäure + DEGDA	1 g	CH	9 g	AIBN	50 mg

\* HD: Hexadecan; CH: Cyclohexan, DEGDA: Diethylenglycoldiacrylat (Molverhältnis 1:80)

Tabelle 2

		<b>Monomer</b>	<b>Kontinuierl. Phase</b>	<b>Emulgator</b>	<b>Hydrophob/ Hydrophil</b>	<b>Initiator</b>	<b>Teilchengröße [nm]</b>
5	Acrylamid in H <sub>2</sub> O	3 g 4 g	Hexan	32 g	Span80	513 mg AIBN in Hexan	80 mg 5 ml 85/265
	Acrylamid in H <sub>2</sub> O	3 g 4 g	CH	32 g	KLE3729	500 mg AIBN in CH	100 mg 91
10	Acrylamid in H <sub>2</sub> O	3 g 4 g	CH	32 g	KLE3729	250 mg AIBN in CH	100 mg 101
	Acrylamid in H <sub>2</sub> O	3 g 4 g	CH	32 g	KLE3729	125 mg AIBN in CH	100 mg 138
15	Isopropyl- acrylamid in H <sub>2</sub> O	1,5 g 7,5 g	CH	32 g	KLE3729	500 mg AIBN in CH	64 mg 129
	HEMA	3 g	CH	25 g	KLE3729	300 mg H <sub>2</sub> O 125 mg PEGA200	100 mg 102
	HEMA	3 g	CH	25 g	KLE3729	500 mg H <sub>2</sub> O 125 mg PEGA200	60 mg 78
	HEMA	2 g	HD	9 g	KLE3729	510 mg H <sub>2</sub> O 60 mg PEGA200	108 84

CH: Cyclohexan, HD: Hexadekan; HEMA: Hydroxyethylmethacrylat

Tabelle 3

	<b>Monomer</b>	<b>Kontinuierl. Phase</b>	<b>Emulgator</b>	<b>Hydrophob/Hydrophil</b>	<b>Initiator</b>	<b>Teilchengröße [nm]</b>
5	Styrol 6g	Formamid 24 ml	SDS 125 mg	HD*	250 mg KPS*	120 mg 251
	Styrol 6g	Formamid 24 ml	Lutensol AT50 507 mg	HD*	266 mg KPS	120 mg 71
	Styrol 6g	Formamid 24 ml	SDS 74 mg	HD	250 mg KPS	120 mg 220
10	Styrol 6g	Formamid 24 ml	SDS 252 mg	HD	270 mg KPS	121 mg 183
	Styrol 6g	Formamid 24 ml	SDS 502 mg	HD	252 mg KPS	121 mg 188
	Styrol 6g	Formamid 24 ml	Lutensol AT50 126 mg	HD	279mg KPS	120,5 mg 253
	Styrol 6g	Formamid 24 ml	Lutensol AT50 252 mg	HD	280mg KPS	120 mg 138

\* HD: Hexadecan; KPS:  $K_2S_2O_8$

Tabelle 4

5

Monomer	Kontinuierl. Phase		Emulgator	Hydrophob/Hydrophil		Initiator	Teilchengröße* [nm]
Styrol	6g	Glycol	27,6 g	Lutensol AT50	503 mg	HD**	264 mg KPS** 120 mg
Styrol	6g	Glycol	40 g	SDS	50 mg	HD	259 mg KPS 122 mg
Styrol	6g	Glycol	40 g	SE3030	2 g	HD	261 mg KPS 120 mg
Styrol	6g	Glycol	24 g	PEO/PPO	1 g	HD	250 mg KPS in Glycol 122 mg
10							104

\* mit Wasser verdünnt

\*\* HD: Hexadecan; KPS:  $K_2S_2O_8$

\*\*\* nicht bestimmt

### Ansprüche

1. Verfahren zur Durchführung von Polyreaktionen in nichtwässrigen  
5 Miniemulsionen,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß man eine Miniemulsion von Edukten einer Polyreaktion in einem  
nichtwässrigen fluiden Dispergiermedium unter Verwendung eines  
Tensids und einer osmotisch stabilisierenden Komponente erzeugt  
10 und zur Reaktion bringt.
2. Verfahren nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Polyreaktion ausgewählt wird aus Polymerisationsreaktionen,  
15 Polyadditionreaktionen und Polykondensationsreaktionen.
3. Verfahren nach Anspruch 2,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Polyreaktionen eine Polymerisation von Acryl- oder/und  
20 Styrolmonomeren umfaßt.
4. Verfahren nach Anspruch 2,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Polyreaktion eine Polyaddition von multifunktionellen  
25 Epoxiden mit Hydroxy-, Amino- oder/und Thiolverbindungen umfaßt.
5. Verfahren nach Anspruch 2,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Polyreaktion eine Polyaddition von multifunktionellen  
30 Isocyanaten mit multifunktionellen Hydroxy- oder/und Aminoverbindungen umfaßt.

6. Verfahren nach Anspruch 2,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
daß die Polyreaktion eine Polykondensation von multifunktionellen  
Carbonsäuren mit multifunktionellen Hydroxy- oder/und  
Aminoverbindungen umfaßt.
- 10 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
daß man eine Miniemulsion einer dispersen Phase von polaren  
Edukten in einer kontinuierlichen unpolaren organischen Phase bildet.
- 15 8. Verfahren nach Anspruch 7,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
daß man als osmotisch stabilisierende Komponente hydrophile  
Substanzen, insbesondere Wasser oder/und Salze verwendet.
- 20 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
daß man eine Miniemulsion einer dispersen Phase von unpolaren  
Edukten in einer kontinuierlichen polaren organischen Phase bildet.
- 25 10. Verfahren nach Anspruch 9,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
daß man als osmotisch stabilisierende Komponente hydrophobe  
Substanzen verwendet.
- 30 11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
daß die osmotisch stabilisierende Komponente in eine Menge von 0,1  
bis 40 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Emulsion  
zugesetzt wird.

12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
daß die mittlere Teilchengröße der Emulsion im Bereich von 30 bis  
600 nm liegt.  
  
5
13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
daß eine Emulsion erzeugt wird, die kritisch stabilisiert oder  
thermodynamisch stabil gegenüber einer Änderung der Teilchengröße  
ist.  
  
10
14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
daß die Emulsion weiterhin darin dispergierte Feststoffpartikel enthält.  
  
15
15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
daß die Polyreaktion ohne wesentliche Änderung der Teilchengröße  
erfolgt.  
  
20
16. Verfahren zur Durchführung von anorganischen Polyreaktionen in  
nichtwässrigen Miniemulsionen,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
daß man eine Miniemulsion von mindestens einem der Edukte einer  
anorganischen Polyreaktion erzeugt und zur Reaktion bringt.  
  
25
17. Verfahren nach Anspruch 16,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
daß die anorganische Polyreaktion eine Herstellung von Metallsalz-,  
Metalloxid- oder Metallsulfidpartikeln umfaßt.  
  
30

18. Verfahren nach Anspruch 16 oder 17,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
daß man eine Miniemulsion einer dispersen Phase eines unpolaren Edukts in einer kontinuierlichen polaren organischen Phase bildet.

5

19. Verfahren nach Anspruch 16 oder 17,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
daß man eine Miniemulsion einer dispersen Phase eines polaren Edukts in einer kontinuierlichen unpolaren organischen Phase bildet.

10

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 19,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
daß die Reaktion durch Zugabe eines weiteren Edukts der anorganischen Polyreaktion über die kontinuierliche Phase der Emulsion erfolgt.

15

21. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 19,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
daß die Reaktion durch Zugabe eines weiteren Edukts der anorganischen Polyreaktion über eine weitere Miniemulsion erfolgt.

20

**Zusammenfassung**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Durchführung von Polyreaktionen in  
5 nichtwässrigen Miniemulsionen.

10 vo 20. Juli 1999

22. Juli 1999

AG6.1



Abb. 2

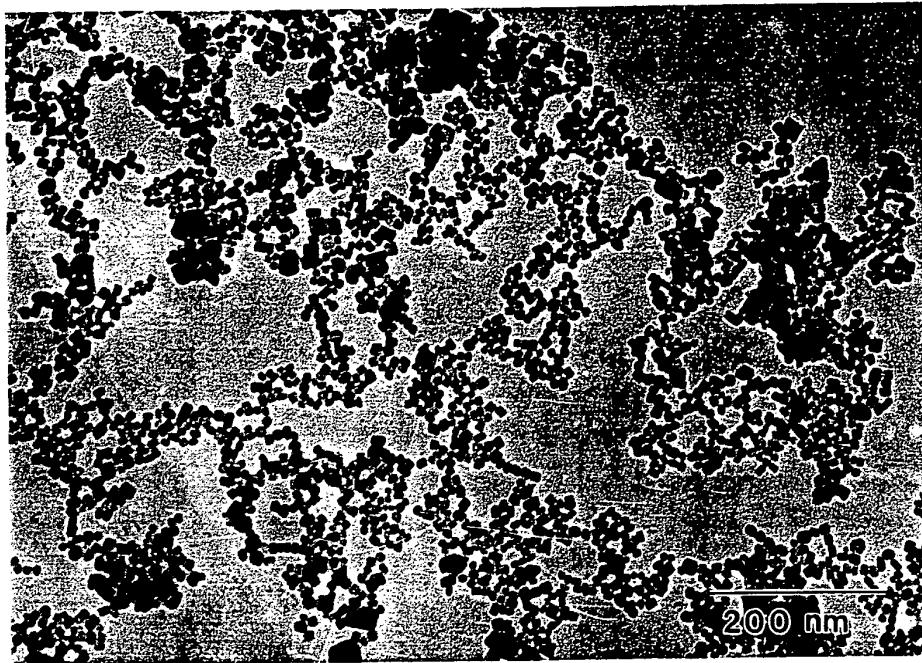


Abb. 3

